

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-039512

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

G02B 5/20  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
// C08L 33/00  
C09D 5/32

(21)Application number : 10-208874

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.1998

(72)Inventor : ITO HIROMITSU

OMORI HIROKI

HAGIWARA HIDEAKI

## (54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR COLOR FILTER AND PRODUCTION OF COLOR FILTER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin compsn. for color filters which does not deteriorate the performance of the performance of the color filters and capable of decreasing the quantity of exposure and improving working efficiency at the time of pattern formation at the time of producing the color filters using a photolithography method and a process for producing the color filters using the same.

SOLUTION: The photosensitive resin compsn. for production of the color filters having plural groups of filter pixels having different spectral characteristics on a substrate contains a high-polymer binder, coloring agents incorporated therein, a photoinitiator for forming active species to initiate photo-reaction by photoirradiation and a sensitizing agent which sensitizes this photoinitiator and is decolored by an external stimulus, such as light or heat.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number].

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-39512  
(P2000-39512A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 5	G 0 3 F 7/00 5 0 5	2 H 0 4 8
7/004	5 0 7	7/004 5 0 7	2 H 0 9 6
7/027		7/027	4 J 0 0 2
// C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全10頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-208874

(22) 出願日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 浩光  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 大森 宏紀  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 萩原 英聡  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用感光性樹脂組成物及びカラーフィルターの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題はフォトリソグラフィー法を用いたカラーフィルターの製造にあたり、本来の目的である色フィルターの性能を劣化せず、パターン形成時の露光量を低下し、作業効率の向上できるカラーフィルター用感光性樹脂組成物及びそれを用いたカラーフィルターの製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に異なる分光特性を持つ複数群のフィルター画素を備えたカラーフィルターを製造するための感光性樹脂組成物において、高分子結合体と、その中に混入した着色剤と、光照射によって光反応を開始させる活性種を生成させる光開始剤と、その光開始剤を増感し、且つ光或いは熱などの外的刺激によって脱色する増感剤とを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に異なる分光特性を持つ複数群のフィルター画素を備えたカラーフィルターを製造するための感光性樹脂組成物において、高分子結合体と、その中に混入した着色剤と、光照射によって光反応を開始させる活性種を生成させる光開始剤と、その光開始剤を増感し、且つ光或いは熱などの外的刺激によって脱色する増感剤とを含有することを特徴とするカラーフィルター用感光性樹脂組成物。

【請求項2】該増感剤の吸収スペクトルが、該着色剤の透過率50%以上の波長域において存在することを特徴とする、請求項1記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物。

【請求項3】光開始剤がラジカル発生剤であり、且つエチレン性不飽和結合を分子内に1つ以上有する光重合性モノマーを含有することを特徴とする請求項1または2記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物。

【請求項4】光開始剤が酸発生剤または塩基発生剤であり、且つオキシラン基またはオキセタン基を分子内に1つ以上有する光重合性モノマーを含有することを特徴とする請求項1または2記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物。

【請求項5】増感剤がシアニン或いはメロシアニン系染料であることを特徴とする請求項1から4いずれかに記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物。

【請求項6】高分子結合体が有機溶剤或いは水に溶解可能であることを特徴とする請求項1から5いずれかに記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物。

【請求項7】高分子結合体と、その中に混入した着色剤と、光照射によって光反応を開始させる活性種を生成させる光開始剤と、その光開始剤を増感し、且つ光或いは熱などの外的刺激によって脱色する増感剤とを含有する感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、製膜した後、フォトリソグラフィ法で露光、現像することによって、単色のパターン形成をする工程を赤、緑、青の3色について繰り返し行い、増感剤を脱色することによってカラーフィルターを製造することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカラーフィルター用の感光性樹脂組成物及びそれを用いたカラーフィルターの製造方法に関し、特に着色剤を樹脂中に分散したレジストの高感度化に関係するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来のカラーフィルターの製造方法としては、例えば染色法やインクジェット法、印刷法、フォトレジスト法などが知られている。染色法は、決められたパターンを形成した後、適当な染色浴にて入染めする工程及び防染処理を各々赤、緑、青の三色に対して繰り

返すことによってカラーフィルターを製造する技術である。

【0003】この方法は、その工程が煩雑な上、総工程数が多いことが難点である。これに対して、より工程数が少なく、効率のよいカラーフィルターの製造方法が提案されている。例えば、インクジェット装置を用いて、インキを基板となる透明な基材に噴出、固定することによって着色するインクジェット方式、および印刷機を用いてインキを基板となる透明な基材に転写する印刷方式などの技術がこれに該当する。これらの方式では、位置のアライメントはインクジェットのヘッド或いは印刷機及び印刷版で行うため、着色層を光照射によってパターンニングする工程を必要としない。しかしながら、これらの方法では高精細の画素を形成することが困難である。

【0004】一方、フォトリソグラフィ法は、着色剤と高分子結合体とを含む着色液を用い、それを基板上に塗布製膜した後、着色層をフォトリソグラフィ法でパターンニング、現像することによって一色の着色パターンを形成する。この方法では、染色法と同様に、各色毎にこの工程を繰り返し行うが、染色工程及び防染処理を必要としないため、工程数が染色法のそれに比べて簡単になるばかりでなく、分光特性のコントロール、再現性が容易に得られる。さらに、フォトリソグラフィ法を利用して、解像度が高く、印刷法やインクジェット法では困難なより高精細なカラーフィルターを作製することが可能であり、近年、液晶ディスプレイ用のカラーフィルターの製造において、主流になっている方法である。

【0005】フォトリソグラフィ法は予め着色剤を樹脂中に混入させた着色液を用いるが、薄膜でカラーフィルターとして作用させるには着色剤の濃度をかなり高くする必要がある。一方、フォトリソグラフィ法ではフォトマスクを介した光照射、現像によりパターンを形成するため、レジスト膜の厚さ方向ではほぼ均一な光反応が起ることが好ましい。しかしながら、上記のように高濃度の着色剤を用いるため、各色の特定波長領域以外の光透過率は殆ど0%に近似される状態である。また、そのような分光特性を持つものでなければ良好な色フィルターとして作用しない。各色での特定波長、即ち透過率が高い領域とは、例えば、赤では600から700nm、緑では500から600nm、また青では400から500nmに相当する。また、何れの色相の着色剤においても高濃度で使用する場合には、紫外領域にはかなりの吸収を有する。

【0006】一方、光反応が起るためには、それを誘起する活性種が必要である。この活性種を光によって生成するものが光開始剤と呼ばれるものである。この光開始剤は、光を吸収してラジカル種を生成するもの、酸を発生するもの、或いは分解や異性化によって、その物理的或いは化学的变化を伴い、有機溶剤或いは水に対する溶解性が大きく変化するものなどが知られている。これらの

光開始剤は、一般に、紫外から近紫外に吸収を持つものが殆どである。

【0007】したがって、これらの光開始剤を用いたフォトリソグラフィ法においては、塗膜の深さ方向に従って、着色剤の吸収による光強度の低下を伴い、光反応率が悪くなる。光反応に必要な光量が得られなければ、形成されるパターンは現像時に不良を生じる。すなわち、良好なパターンを形成するために、最深部に至るまで光反応を起させるのに必要な露光量は大きく、多くの露光時間を要するといった問題点を有する。

【発明が解決しようとする課題】

【0008】本発明の課題はフォトリソグラフィ法を用いたカラーフィルターの製造にあたり、本来の目的である色フィルターの性能を劣化せず、パターン形成時の露光量を低下し、作業効率の向上できるカラーフィルター用感光性樹脂組成物及びそれを用いたカラーフィルターの製造方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に対し、各色の着色剤において特定波長領域、即ち赤では600から700nm、緑では500から600nm、また青では400から500nm、では100%近い透過率を有することに着眼し、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。

【0010】即ち、請求項1記載の発明は、基板上に異なる分光特性を持つ複数群のフィルター画素を備えたカラーフィルターを製造するための感光性樹脂組成物において、高分子結合体と、その中に混入した着色剤と、光照射によって光反応を開始させる活性種を生成させる光開始剤と、その光開始剤を増感し、且つ光或いは熱などの外的刺激によって脱色する増感剤とを含有することを特徴とするカラーフィルター用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0011】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明に基づき、該増感剤の吸収スペクトルが、該着色剤の透過率50%以上の波長域において存在することを特徴とする、請求項1記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0012】請求項3記載の発明は、請求項1または2の発明に基づき、光開始剤がラジカル発生剤であり、且つエチレン性不飽和結合を分子内に1つ以上有する光重合性モノマーを含有することを特徴とする請求項1または2記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0013】請求項4記載の発明は、請求項1または2の発明に基づき、光開始剤が酸発生剤または塩基発生剤であり、且つオキシラン基またはオキセタン基を分子内に1つ以上有する光重合性モノマーを含有することを特徴とする請求項1または2記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0014】請求項5記載の発明は、請求項1から4記載の発明に基づき、増感剤がシアニン或いはメロシアニン系染料であることを特徴とする請求項1から4いずれかに記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0015】請求項6記載の発明は、請求項1から5記載の発明に基づき、高分子結合体が有機溶剤或いは水に溶解可能であることを特徴とする請求項1から5いずれかに記載のカラーフィルター用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0016】そして、請求項7記載の発明は、高分子結合体と、その中に混入した着色剤と、光照射によって光反応を開始させる活性種を生成させる光開始剤と、その光開始剤を増感し、且つ光或いは熱などの外的刺激によって脱色する増感剤とを含有する感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、製膜した後、フォトリソグラフィ法で露光、現像することによって、単色のパターン形成をする工程を赤、緑、青の3色について繰り返し行い、脱色することによってカラーフィルターを製造することを中心とするカラーフィルターの製造方法に関するものである。

【0017】

【作用】本発明のカラーフィルター用感光性樹脂組成物を用いた、カラーフィルターの製造方法では、各色の着色剤において透過率が高い波長領域部分に吸収を持つ増感剤を用いることで、膜厚方向で均一で効率のよい光反応を起させることができる。また、本増感剤はパターン形成後に光或いは熱などの外的刺激によって脱色することができる。

【0018】すなわち、本カラーフィルター用感光性樹脂組成物によって色フィルター本来の色相を変えることなく、製造時間の短縮およびそれに伴う作業効率、歩留まりの向上を達成することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明で使用する高分子結合体としては、光照射部或いは遮光部が有機溶剤、アルカリ水溶液、水、または市販の現像液によって溶解可能なものであればよく、特に限定されるものではない。しかし、作業環境や地球レベルでの環境問題がクローズアップされていることを考慮すると、水或いはアルカリ現像可能な組成を有するものがより望ましい。このような樹脂は、一般に(メタ)アクリル酸や2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-ビニルピロリドンやアンモニウム塩を有するモノマーなどに代表されるような親水性のモノマーと(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、N-ビニルカルバゾール、などに代表されるような親油性のモノマーとを適度な混合比で既知の手法で共重合した高分子結合体が知られている。具体的な事例として

号公報、特開平2-181704号公報、特開平2-199403号公報などに開示されているようなものを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。これらの高分子結合体はエチレン性の不飽和基を有するラジカル重合性のモノマーやオキシラン基を有するカチオン重合性のモノマー、ラジカル発生剤、酸発生剤または塩基発生剤との組み合わせによってネガ型、すなわち遮光部分が現像によって除去されるタイプのレジストとして用いることができる。また、ポリヒドロキシシチレンの $\alpha$ -ブチル炭酸エステル、 $\alpha$ -ブチルエステル、テトラヒドロキシビラニルエステル或いはテトラヒドロキシビラニルエーテルなどに代表される高分子結合体を使用することもできる。この種の高分子結合体は、酸発生剤との組み合わせによってポジ型、すなわち光照射部分が現像によって除去されるタイプのレジストとして用いることができる。

【0021】本発明で使用する着色剤としては、要望する色相になるように染料や顔料、またはそれらの混合物を用いることができる。これらは、高分子結合体中に分散、混練しても良いし、または適当な溶剤と共に分散或いは溶解させて用いても構わない。

【0022】染料の具体例としては、Acid Red52、87、92、122、486、Solvent Red8、83、109、125、132、Disperse Red60、72、88、206、Basic Red12、27、Acid Blue9、40、83、129、249、Solvent Blue25、35、36、55、67、70、Disperse Blue56、81、60、87、149、197、211、214、Basic Blue1、7、26、77、Acid Green18、Solvent Green3、Basic Green1、Acid Yellow38、99、Solvent Yellow25、88、89、146、Disperse Yellow、42、60、87、198、Basic Yellow21などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】また、顔料の具体例としては、Pigment Red9、19、38、43、97、122、123、144、149、166、168、177、179、180、192、215、216、208、216、217、220、223、224、226、227、228、240、Pigment Blue15、15:6、16、22、29、60、64、Pigment Green7、36、Pigment Yellow20、24、86、81、83、93、108、109、110、117、125、137、138、139、147、148、153、154、166、168、185、Pigment Orange36、Pigment Violet23などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。さらに、これらの染料や顔料は要望の色相を得るために2種類以上を混合して用いても構わない。

【0024】また、本発明で用いる光照射によって光反

応を開始させる活性種を生成させる光開始剤としては、ラジカル開始剤、酸発生剤、或いはキノンジアジドのように光を吸収してその物性を変えるものなどを挙げるができるがこの限りではない。

【0025】ラジカル開始剤の具体例としては、Macromolecules, 10, 1307 (1977) に記載の化合物、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル(p-アニシル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムなどのヨードニウムのクロリド、ブロミド、あるいはホウフッ化塩、ヘキサフルオロフォスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等のヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、さらに鉄アレーン錯体等の他に、tert-ブチルペルオキシ-isobutレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルジオキシ)ヘキサン、1,4-ビス[ $\alpha$ -(tert-ブチルジオキシ)-isobut-プロボキシ]ベンゼン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルジオキシ)ヘキセンヒドロペルオキシド、 $\alpha$ -(isobut-プロピルフェニル)-isobut-プロピルヒドロペルオキシド、2,5-ビス(ヒドロペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、tert-ブチルヒドロペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルジオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルジオキシ)バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2,2',5,5'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ビス(tert-ブチルペルオキシカルボニル)-4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルジペルオキシイソフタレートなどの有機過酸化物や、9,10-アンスラキノ、1-クロロアンスラキノ、2-クロロアンスラキノ、オクタメチルアンスラキノ、1,2-ベンズアンスラキノなどのキノン類や、ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -フェニルベンゾインなどのベンゾイン誘導体などを挙げるができる。

【0026】また、酸発生剤の具体例としては、上記のラジカル発生剤の内、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、鉄アレーン錯体などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0027】具体的な例としては、ジアリールヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムクロライ

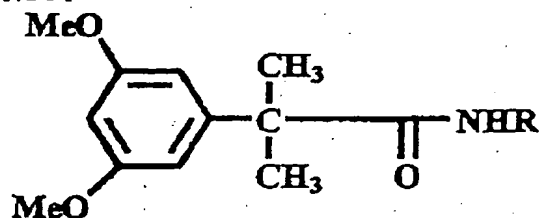
ド、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムメシレート、ビス(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトシレート、ビス(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムクロリド、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムクロライド、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。

【0028】トリアリールスルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウムクロリド、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(4-エトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。

【0029】また、トリアリールホスホニウム塩の例としては、トリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルホスホニウムブロミド、トリ(4-メトキシフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メトキシフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(4-エトキシフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。これらの中で特にジアリールヨードニウム塩が好ましい。光基発生剤の具体例としては、ビス(2-ニトロベンジル)オキシカルボニルヘキサノール-1, 6-ジアミン、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ(メトキシベンジル)ヘキサメチレンジカルバメート、および以下の様な化学構造式の化合物があげられる。

【0030】

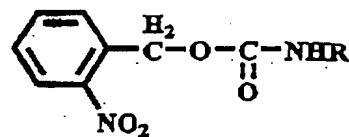
【化1】



(式中Rは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基を表す。)

【0031】

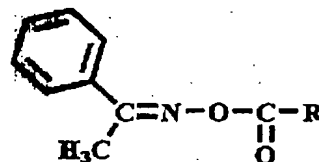
【化2】



(式中Rは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基を表す。)

10 【0032】

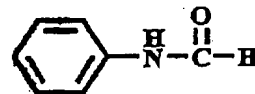
【化3】



(式中Rは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基を表す。)

20 【0033】

【化4】



【0034】さらに、光開始剤を増感し、且つ光或いは熱などの外的刺激によって脱色する増感剤としては、そのような目的で使用できるものであれば何れのものでも使用することができ、「色素ハンドブック(大河原信、北尾悌次郎、平嶋恒亮、松岡賢 編、(株)講談社)」に掲載されている多くのアミノ基を有する色素化合物が本発明に用いることができる。特に好ましいものとして、シアニン系色素或いはメロシアニン系色素を挙げることができる。

【0035】シアニン系色素或いはメロシアニン系色素の具体例としては、2-[ [3-アリル-5-[2-(5,6-ジメチル-3-プロピル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル]-3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリウム ヨージド、3-エチル-2-[ [3-エチル-5-[2-(1-エチル-4(1H)-キノリニリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル]ベンゾキサゾリウム ブロミド、3-エチル-2-[ [3-エチル-5-[2-(1-エチル-2(1H)-キノリニリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル]ベンゾチアゾリウム ヨージド、2-[ [3-アリル-5-[2-(1-エチル-4(1H)-キノリニリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル]-3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾ

リウム プロミドなどを挙げることができる。

【0036】また、3-エチル-2-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)メチル]ベンゾチアゾリウム、1, 3, 3-トリメチル-2-[(1, 3, 3-トリメチル-2-インドリニリデン)メチル]-3H-インドリウム、3-エチル-2-[(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)メチル]ベンゾチアゾリウム、3-エチル-2-[(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)メチル]ベンゾセレーナゾリウム、1-エチル-2-[(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)メチル]キノリニウム、1-エチル-2-[(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)メチル]キノリニウム、1-エチル-4-[(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)メチル]キノリニウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-チアゾリジニリデン)-1-プロベニル]チアゾリニウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ベンゾキサゾリニリデン)-1-プロベニル]ベンゾキサゾリニウムや

【0037】3-エチル-2-(2-[(3-(3-エチル-5-フェニル-2-ベンゾキサゾリニリデン)メチル)-1-ブテニル]-5-フェニル)ベンゾキサゾリニウム、5, 6-ジクロロ-1, 3-ジエチル-2-[3-(5, 6-ジクロロ-1, 3-ジエチルベンズイミダゾリニリデン)-1-プロベニル]ベンズイミダゾリニウム、1, 3, 3-トリメチル-2-[3-(1, 3, 3-トリメチル-2-インドリニリデン)-1-プロベニル]-3H-インドリウム、3-エチル-2-{2-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)メチル]-1-ブテニル}ベンゾチアゾリニウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-2-メチル-1-プロベニル]ベンゾチアゾリニウム、2-{2-メチル-3-[3-(3-スルホプロピル)-2-ベンゾセレーナゾリニリデン]-1-プロベニル}-3-(3-スルホプロピル)ベンゾセレーナゾリニウムや

【0038】3-エチル-4-メチル-2-[3-(3-エチル-4-メチル-2-チアゾリニリデン)-1-プロベニル]チアゾリニウム、ヨーダイド、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-プロベニル]ベンゾチアゾリニウム、3-(3-スルホプロピル)-2-{3-[3-(3-スルホプロピル)-2-ベンゾチアゾリニリデン]-1-プロベニル}ベンゾチアゾリニウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ベンゾセレーナゾリニリデン)-1-プロベニル]ベンゾセレーナゾリニウム、2-{2-メチル-3-[3-(3-スルホプロピル)-2-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリデン]-1-プロベニル}-3-(3-スルホプロピル)ナフト[1, 2-d]チアゾリニウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ナフト[2, 1-d]チアゾリニリデン)-2-メチル-1

-プロベニル]ナフト[2, 1-d]チアゾリニウムや  
【0039】3-エチル-2-(2-[(3-エチル-2-ナフト[2, 1-d]チアゾリニリデン)メチル]-1-ブテニル)ナフト[2, 1-d]チアゾリニウム、3-エチル-2-(2-[(3-エチル-2-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリデン)メチル]-1-ブテニル)ナフト[1, 2-d]チアゾリニウム、1, 1, 3-トリメチル-2-[3-(1, 1, 3-トリメチルベンズインドリン-2-イリデン)-1-プロベニル]-1H-ベンズインドリウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ナフト[2, 1-d]チアゾリニリデン)-1-プロベニル]ナフト[2, 1-d]チアゾリニウム、3-エチル-2-[3-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1-プロベニル]ベンゾキサゾリニウム、3-エチル-2-[3-(3-エチル-2-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリデン)-1-プロベニル]ナフト[1, 2-d]チアゾリニウム、1-エチル-2-[3-(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)-1-プロベニル]キノリニウムや

【0040】3-エチル-2-[3-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1-プロベニル]ベンゾチアゾリニウム、1-エチル-2-[3-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1-プロベニル]キノリニウム、1-エチル-4-[3-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1-プロベニル]キノリニウム、3-エチル-2-[5-(3-エチル-2-ベンゾオキサゾリニリデン)-1, 3-ベンタジエニル]ベンズオキサゾリニウム、1, 3, 3-トリメチル-2-[5-(1, 3, 3-トリメチル-2-インドリニリデン)-1, 3-ベンタジエニル]-3H-インドリウム、3-エチル-2-[5-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1, 3-ベンタジエニル]ベンゾチアゾリニウム、3-エチル-2-{[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)メチル]-5, 5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1イリデン}メチル}ベンゾチアゾリニウム、3-エチル-2-[5-(3-エチル-2-ベンゾセレーナゾリニリデン)-1, 3-ベンタジエニル]ベンゾセレーナゾリニウム、1, 1, 3-トリメチル-2-[5-(1, 1, 3-トリメチルベンズインドリン-2-イリデン)-1, 3-ベンタジエニル]-1H-ベンズインドリウム、3-エチル-2-[5-(3-エチル-2-ナフト[2, 1-d]チアゾリニリデン)-1, 3-ベンタジエニル]ナフト[2, 1-d]チアゾリニウム、3-エチル-2-[5-(3-エチル-2-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリデン)-1, 3-ベンタジエニル]ナフト[1, 2-d]チアゾリニウムや

【0041】1-エチル-2-[3-クロロ-5-(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)-1, 3-ベンタジエニル]キノリニウム、1-エチル-2-[5-(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)-1, 3-

ペンタジエニル] キノリニウム、1-エチル-4-[3-クロロ-5-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1, 3-ペンタジエニル] キノリニウム、1-エチル-4-[5-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1, 3-ペンタジエニル] キノリニウム、3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ベンゾキサゾリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] ベンゾキサゾリウム、1, 3, 3-トリメチル-2-[7-(1, 3, 3-トリメチル-2-インドリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル]-3H-インドリウム、3, 3-ジメチル-2-[7-(3, 3-ジメチル-1-(3-スルホプロピル)-2-インドリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル]-1-(3-スルホプロピル)-3H-インドリウム、3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ベンチアゾリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] ベンゾチアゾリウムや【0042】3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] ベンゾチアゾリウム、3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ベンゾセレナゾリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] ベンゾセレナゾリウム、1, 1, 3-トリメチル-2-[7-(1, 1, 3-トリメチルゼンズインドリン-2-イリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル]-1H-ゼンズインドリウム、3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] ナフト[1, 2-d]チアゾリウム、1-エチル-2-[7-(1-エチル-2(1H)-キノリリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] キノリニウム、1-エチル-4-[7-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)-1, 3, 5-ヘプタトリエニル] キノリニウム、2-{[3-アリル-5-[2-(5, 6-ジメチル3-n-プロピル-2-ベンゾチアゾリニリデン)エチリデン]-4-エキソ-2-チアゾリジピリデン]メチル}-3-エチル-4, 5-ジフェニルチアゾリウム、3-エチル-2-{[3-エチル-5-[2-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)エチリデン]-4-エキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル} ベンゾキサゾリウム、3-エチル-2-{[3-エチル-5-[2-(1-エチル-4(1H)-キノリリデン)エチリデン]-4-エキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル}-4, 5-ジフェニルチアゾリウムなどのアイオダイド、プロミド、クロリド、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロアルセネート、p-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、メタンスルホネート、パークロレート塩などを挙げることができる。

【0043】さらに、上記のものを含んだ多くのシアニン系色素或いはメロシアニン系色素が(株)日本感光色

素研究所より、以下の名称で入手することができる。NK-4、NK-5、NK-6、NK-33、NK-55、NK-56、NK-76、NK-85、NK-125、NK-126、NK-138、NK-322、NK-382、NK-616、NK-716、NK-719、NK-723、NK-734、NK-741、NK-747、NK-863、NK-1046、NK-1056、NK-1210、NK-1252、NK-1414、NK-1420、NK-1531、NK-1533、NK-1538、NK-1666、NK-1836、NK-1952、NK-1954、NK-1958、NK-1957、NK-1967、NK-2037、NK-2040、NK-2041、NK-2043、NK-2049、NK-2090、NK-2150、NK-2203、NK-2273、NK-2279、NK-2282、NK-2301、NK-2351、NK-2413、NK-2558、NK-2565、NK-2606、NK-2610、NK-2686、NK-2772、NK-2764、NK-2825、NK-2841、NK-2844、NK-2850、NK-2882

や【0044】NK-2883、NK-2885、NK-2886、NK-2888、NK-2890、NK-2901、NK-2906、NK-2908、NK-2936、NK-2957、NK-2958、NK-2972、NK-2976、NK-2977、NK-2978、NK-2997、NK-3004、NK-3005、NK-3006、NK-3007、NK-3020、NK-3036、NK-3078、NK-3080、NK-3099、NK-3100、NK-3106、NK-3114、NK-3125、NK-3146、NK-3150、NK-3151、NK-3158、NK-3159、NK-3167、NK-3183、NK-3186、NK-3187、NK-3194、NK-3203、NK-3205、NK-3211、NK-3239、NK-3243、NK-3257、NK-3261、NK-3274、NK-3285

や【0045】NK-3289、NK-3291、NK-3292、NK-3293、NK-3294、NK-3306、NK-3335、NK-3341、NK-3353、NK-3356、NK-3358、NK-3363、NK-3368、NK-3370、NK-3373、NK-3410、NK-3422、NK-3430、NK-3444、NK-3451、NK-3452、NK-3486、NK-3525、NK-3618、NK-3620、NK-3624、NK-3628、NK-3644、NK-3673、NK-3737、NK-3738、NK-3744、NK-3745、NK-3813、NK-3868、NK-387



8、NK-3879、NK-3944、NK-394  
 9、NK-3962、NK-3966、NK-398  
 8、NK-3989、NK-4006、NK-411  
 2、NK-4116、NK-4141、NK-416  
 3、NK-4164、NK-4173、NK-417  
 6、NK-4278、NK-4281、NK-428  
 5、MK-4286、NK-4288、NK-430  
 8、NK-4351、NK-4352、NK-437  
 1、NK-4374、NK-4378、NK-438  
 4、NK-4385、NK-4405、NK-440  
 8、NK-4413、NK-4424、NK-443  
 7、NK-4448、NK-4463、NK-447  
 5、NK-4485などがそれに該当する。

【0046】増感剤は必要に応じて、2種類以上を混合して用いても構わない。また、N-フェニルグリシンなどのアミノ化合物やボレート化合物を増感剤の助剤として併用することによって感度が更に向上する増感剤も報告されているが、必要に応じて、それらの助剤を添加しても構わない。

【0047】さらに、本発明で光開始剤としてラジカル発生剤を用いた時に添加するエチレン性不飽和結合を分子内に1つ以上有する光重合性モノマーの具体例としては、構造単位中にエチレン性の不飽和結合を少なくとも1個以上含むものであり、1官能であるビニルモノマーの他に多官能ビニルモノマーを含むものであり、またこれらの混合物であってもよい。具体的には、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の高沸点ビニルモノマー、さらには、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ(メタ)アクリル酸エステル類等やジメチロールトリシクロデカンモノアクリレートやジメチロールトリシクロデカンジアクリレート等の脂環式モノマーや、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えばヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール、ビスフェノールA等のジあるいはポリ(メタ)アクリル酸エステル、イソシアヌル酸のエチレンオキシド変性(メタ)アクリル酸エステル等の他に2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、KAYARAD-R551(日本化薬(株)製)などが挙

げられるが、これらに限定されるものではない。この内、常温、常圧で液体で且つ常圧で沸点が100℃以上であるものがより好ましい。また、これらは必要に応じて2種類以上を混合して用いても構わない。

【0048】さらに、本発明で光開始剤として酸発生剤を用いた時に添加するオキシラン基またはオキセタン基を分子内に1つ以上有する光重合性モノマーの具体例としては、旭電化工業製アデカ・レジンEP-4900、EP4080、EP-4000ED-505、ED-506、大日本インキ化学製エビクロンS-129、430、430-L、725、720、705、707、1600、東都化成製エポトートYDF-170、175、2001、2004、YH-434、YH-434L、ST-3000、YD-716、YD-300、PG-202、PG-207、YD-171、YD172、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製アラルダイトPY-306、MY-720、XNI034、DY022、CY184、CY192、CY179、CY177、CY175、PT810、油化シェルエポキシ製エビコート807、1031、YX-4000、604、YDE205、191P、190P、871、872、RXE15、住友化学製スミエポキシELM-434、ELM-434HV、ELM-120、三井化学製EPOMIKR710、R540、R508、R531、日本化薬製GAN、GOT、AK-601、東亜合成化学製3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス((3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル)ベンゼンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0049】また、本発明の感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルターの製造においては、この感光性樹脂組成物を基板上に塗布した後、フォトリソグラフィ法で作成するが、このとき製膜するための基板としては、透明である程度の強度及び着色液に侵されないものであれば何れのものにでも使用することができ、具体的には、ガラス板やポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板、ポリエステルフィルムなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、着色液を基板に塗布する際には、スピンコーター、ロールコーター、バーコーターなどを用いて行うことができる。

【0050】尚、着色液を塗布する際は、必要に応じて適当な溶剤で希釈してもよいが、その場合には基板上に塗布した後、乾燥を要する。着色液を調製する際に用いることのできる溶剤は、塗布する基材が溶解、膨潤、白濁および侵食等の影響を受けないようなものであればよく、一般に使用されている有機溶剤のほとんどを使用することができる。具体的には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、2-メチルプロピルアルコール、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、

1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、エチルメチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、n-ペンタン、n-ヘプタン、n-ヘキサン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルエーテル、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテート、2-フェノキシエタノール、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、上記要件を満たす溶剤なら用いることができる。また、必要に応じて2種類以上の溶剤を混合して用いても構わない。

【0051】

【実施例】以下、実施例をもってより詳細に本発明を示すが、この内容に限定されるものではない。

【0052】2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20重量部、メチルメタアクリレート50重量部、メタクリル酸15重量部をシクロヘキサン300重量部に溶解し、アゾイソブチロニトリル0.5重量部を加え、窒素雰囲気下60℃で10時間反応した。この高分子結合体の溶液をn-ヘキサン中で沈殿精製、減圧乾燥し、3元共重合体を得た。この高分子結合体を20重量部をシクロヘキサン100重量部に溶かし、Pigment Red168を15重量部、Pigment Orange36を5重量部、分散剤1重量部を添加し、3本ロールで十分に混練した。その後、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート1重量部、増感剤NK-4163を0.2重量部加えてよく攪拌し、赤色用の着色液を調製した。

【0053】上記の高分子結合体を20重量部をシクロヘキサン100重量部に溶かし、Pigment Green36を15重量部、Pigment Yellow154を5重量部、分散剤1重量部を添加し、3本ロールで十分に混練した。\*

\*その後、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート1重量部、増感剤NK-3744を0.2重量部加えてよく攪拌し、緑色用の着色液を調製した。

【0054】上記の高分子結合体を20重量部をシクロヘキサン100重量部に溶かし、Pigment Blue15を18重量部、Pigment Violet23を3重量部、分散剤1重量部を添加し、3本ロールで十分に混練した。その後、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート1重量部、増感剤NK-1237を0.2重量部加えてよく攪拌し、青色用の着色液を調製した。

【0055】青色用の着色液をガラス基板上にスピコート(1000rpm、60秒)し、80℃で20分間乾燥した。画素サイズ30μm×100μmのマスクを用いて、500Wのキセノン灯で露光した(30mJ/cm<sup>2</sup>)。0.1Nの炭酸水素ナトリウム水溶液で現像した。次に180℃で1時間ベークし、パターンを定着した。緑色、赤色用の着色液を用いて同様の工程を行った後、高圧水銀灯で500mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を施し、増感剤を消色することでカラーフィルターを製造した。緑色用の着色液を用いたときの露光量は40mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、赤色用の着色液を用いたときの露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0056】〈比較例〉増感剤を添加しないでカラーフィルターの作製を行った。各色の着色液の感度は以下の通りであった。青色400mJ/cm<sup>2</sup>；。緑色；700mJ/cm<sup>2</sup>。赤色；300mJ/cm<sup>2</sup>。

【0057】

【発明の効果】本発明のカラーフィルター用感光性樹脂組成物及びカラーフィルターの製造方法では以上のような作用を有するから、フォトリソグラフィ法を用いたカラーフィルターの製造にあたり、本来の目的である色フィルターの性能を劣化せず、パターン形成時の露光量を低下し、作業効率の向上できるカラーフィルター用感光性樹脂組成物及びそれを用いたカラーフィルターの製造方法とすることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C09D 5/32

識別記号

F I

C09D 5/32

テマコード(参考)

F ターム(参考) 2H025 AA01 AB13 AC01 AD01 AD03  
BC31 BD42 BE01 BE07 BF15  
CA01 CA42 CC11 FA03 FA17  
2H048 BA45 BA48 BB02 BB41  
2H096 AA28 BA05 BA11 CA12 DA01  
EA02 EA11 GA08 HA01  
4J002 BC041 BF021 BG011 BG031  
BG071 BG131 BJ001 EB118  
EE038 EE058 EK008 EL026  
EL036 EL046 EL056 EP018  
ER008 ES008 EW178 FD097  
FD206 FD208 GP03 GQ00  
4J038 EA011 FA012 KA04 KA08  
PA17 PB08